

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1985-093561 [16]

Sec. Acc. CPI :

C1985-040535

Title :

Purifying acetonitrile with recovery of pure hydrocyanic acid - by three stage distn. and treatment with alkali

Derwent Classes :

E16

Patent Assignee :

(OSTS) CHEMIE-LINZ AG
(OSTS) LENTIA GMBH

Inventor(s) :

LUNZER F; WEISS P

Nbr of Patents :

2

Nbr of Countries :

2

Patent Number :

DE3334321 A 19850411 DW1985-16 12p *
AP: 1983DE-3334321 19830922

AT8303418 A 0 DW1985-27 15p #

Priority Details :

1983DE-3334321 19830922

IPC s :

C01C-003/04 C07C-120/00 C07C-121/18

Abstract :

DE3334321 A
Purificn. of crude acetonitrile (I) comprises (1) distilling at 1-1.5 bar and head temp. 28-30 deg.C to remove pure HCN; (2) treating the sump-prod. with base at pH 8.5-11 and 200-250 deg.C with dwell time 3-20 mins. to destroy acrylonitrile (II) and bound HCN, then (3) distilling the treated prod. at 1-1.5 bar.
The overhead is a low-boiling, oxazole-enriched distillate; the sump prod. water plus high boilers, while a (I)-water azeotrope is taken off from the upper part of the column. This azeotrope is (4) introduced into the central part of a third column at 2-15 bar so that pure (I) is recovered from the bottom while the overhead (water-rich azeotrope contg. low boilers) is recycled to the second distn. (0/1)

Manual Codes :

CPI: E10-A15C E10-A15E E32-B E33-A

Update Basic :

1985-16

Update Equivalents :

1985-27

BEST AVAILABLE COPY





DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3334321 A1

21 Aktenzeichen: P 33 34 321.7
22 Anmeldetag: 22. 9. 83
43 Offenlegungstag: 11. 4. 85

51 Int. Cl. 3:
C07 C 121/18
C 07 C 120/00
C 01 C 3/04

DE 3334321 A1

71 Anmelder:

Lentia GmbH Chem. u. pharm. Erzeugnisse -
Industriebedarf, 8000 München, DE

72 Erfinder:

Lunzer, Friedrich, Dr., Ottensheim, AT; Weiss, Peter,
Pasching, AT

Patentamt

54 Verfahren zur Reinigung von rohem Acetonitril unter Gewinnung von reiner Blausäure

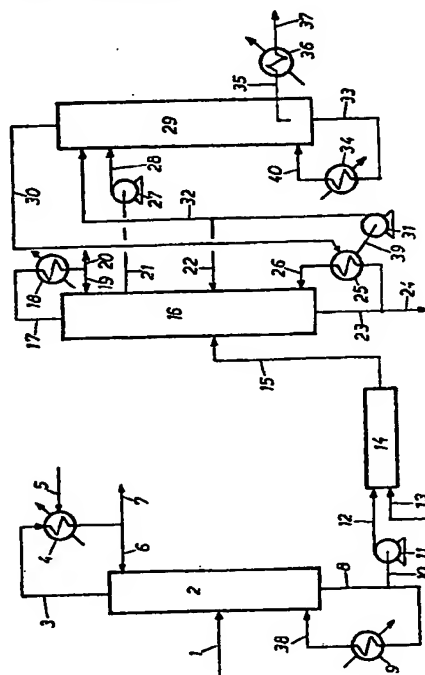
Verfahren zur Reinigung von rohem Acetonitril unter Gewinnung von reiner Blausäure, bei dem

a) in einer ersten Destillationskolonne bei einem Druck von 1 bis 1,5 bar und einer Kopftemperatur von 28 bis 30°C reine Blausäure durch Destillation entfernt,

b) das Sumpfprodukt dieser ersten Destillationskolonne zur Vernichtung von Acrylnitril und gebundener Blausäure mit einer Base bis zu einem pH-Wert von 8,5 bis 11 versetzt und in einem Reaktor bei 200 bis 250°C und einer Verweilzeit von 3 bis 20 Minuten umgesetzt,

c) das blausäure- und acrylnitrilfreie Rohacetonitril in einer zweiten Destillationskolonne bei einem Druck von 1 bis 1,5 bar so destilliert wird, daß als Kopfprodukt leicht siedendes, mit Oxazol angereichertes Destillat, als Sumpfprodukt Wasser und schwer siedende Verunreinigungen abgetrennt werden und aus dem oberen Teil der Kolonne ein Acetonitril-Wasser-Azeotrop entnommen und

d) dieses Acetonitril-Wasser-Azeotrop in den mittleren Teil einer dritten Destillationskolonne eingebracht und bei einem Druck von 2 bis 15 bar destilliert wird, so daß vom Boden der Kolonne reines Acetonitril entnommen wird, während vom Kopf der Kolonne ein leicht siedende Anteile enthaltendes, wasserreiches Azeotrop in die zweite Destillationskolonne zurückgeführt wird.



DE 3334321 A1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von rohem Acetonitril unter Gewinnung von reiner Blausäure, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) in einer ersten Destillationskolonne bei einem Druck von 1 bis 1,5 bar und einer Kopftemperatur von 28 bis 30°C reine Blausäure durch Destillation entfernt,
 - b) das Sumpfprodukt dieser ersten Destillationskolonne zur Vernichtung von Acrylnitril und gebundener Blausäure mit einer Base bis zu einem pH-Wert von 8,5 bis 11 versetzt und in einem Reaktor bei 200 bis 250°C und einer Verweilzeit von 3 bis 20 Minuten umgesetzt,
 - c) das blausäure- und acrylnitrilfreie Rohacetonitril in einer zweiten Destillationskolonne bei einem Druck von 1 bis 1,5 bar so destilliert wird, daß als Kopfprodukt leicht siedendes, mit Oxazol angereichertes Destillat, als Sumpfprodukt Wasser und schwer siedende Verunreinigungen abgetrennt werden und aus dem oberen Teil der Kolonne ein Acetonitril-Wasser-Azeotrop entnommen und
 - d) dieses Acetonitril-Wasser-Azeotrop in den mittleren Teil einer dritten Destillationskolonne eingebracht und bei einem Druck von 2 bis 15 bar destilliert wird, sodaß vom Boden der Kolonne reines Acetonitril entnommen wird, während vom Kopf der Kolonne ein leicht siedende Anteile enthaltendes, wasserreiches Azeotrop in die zweite Destillationskolonne zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernichtung von Acrylnitril und gebundener Blausäure bei einem pH-Wert von 9 bis 10 erfolgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Destillationskolonne bei einem Druck von 1 bis 1,2 bar und einer Kopftemperatur von 28 bis 32°C geführt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Destillationskolonne bei einem Druck von 1,1 bis 1,2 bar und einer Kopftemperatur von 68 bis 72°C geführt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Base zur Vernichtung von Acrylnitril und gebundener Blausäure wäßriges Alkalihydroxyd eingesetzt wird.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur kontinuierlichen Reinigung von rohem Acetonitril unter Gewinnung von reiner Blausäure gekennzeichnet, durch
 - a) eine bei Normaldruck oder geringfügig höherem Druck arbeitende erste Destillationskolonne (2) mit der Zuleitung (1), der HCN-Entnahme (7), dem Kondensator (4) mit der Stabilisatorzugabe (5), den Aufkocher (9) und den Leitungen (3), (6), (8), (10) und (38) verbunden über eine Pumpe (11) und einer Leitung (12) mit
 - b) einem Druckreaktor (14) mit der Basenzuleitung (13), verbunden über Leitung (15) mit
 - c) einer bei Normaldruck oder geringfügig höherem Druck arbeitenden zweiten Destillationskolonne (16) mit dem Kondensator (18), dem Wärmetauscher (25), den Entnahmeleitungen (20) und (24) sowie den Leitungen (17), (19), (23) und (26), verbunden über die Pumpen (27) und (31) sowie die Leitungen (21), (28), (39) und (32) mit
 - d) einer bei einem Druck von 2 bis 15 bar arbeitenden dritten Destillationskolonne (29) mit dem Aufkocher (34) und den Leitungen (33) und (40), der Dämpfeleitung (30) zum Wärmetauscher (25), den Leitungen (22) und (32) sowie der Acetonitril-Entnahme (37) mit dem Kondensator (36) und der Leitung (35).

O.Z.739
14.9.1983

Lentia Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Chem. u. pharm. Erzeugnisse - Industriebedarf

Lentia GmbH
Arabellastraße 4
8000 München 81
ANR: 1 002 996

Verfahren zur Reinigung von rohem Acetonitril
unter Gewinnung von reiner Blausäure

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von rohem Acetonitril unter Gewinnung von reiner Blausäure.

Bei der Herstellung von Acrylnitril durch Ammoxydation von Propylen entsteht als Nebenprodukt rohes Acetonitril, das neben Wasser, freier und gebundener Blausäure noch eine Vielzahl von organischen Verbindungen, wie Acrylnitril, Propionitril, Oxazol, Allylalkohol, Acetaldehyd, Crotonsäurenitril, Aceton und andere enthält. In gebundener Blausäure ist diese in Form von Cyanhydrinen gebunden.

Es sind bereits mehrere Verfahren bekannt, nach denen aus rohem Acetonitril reines Acetonitril hergestellt werden kann, jedoch weisen alle diese Verfahren beträchtliche Nachteile auf. So können nach US-PS 4 119 497 die Verunreinigungen Blausäure und Acrylnitril durch Erhitzen auf etwa 55°C mit einem Überschuß an Alkali etwa in Ammoniumformiat oder Aminopropionitril umgewandelt werden, worauf durch extraktive Destillation und zweimalige Azeotropdestillation reines Acetonitril gewonnen wird. Da bei der extraktiven Destillation ein zusätzlicher Stoff, Benzol, eingeführt werden muß und das Wasser mit Hilfe des ungünstigen Wasser/Benzol-Azeotrops, das nur 9 % Wasser enthält, abgetrennt werden muß, ist dieses Verfahren nachteilig.

Nach DE-OS 30 11 391 kann rohes Acetonitril gereinigt werden, indem es zuerst etwa 6 Stunden mit wäßriger Alkalilösung erhitzt, das Reaktionsgemisch dann unter vermindertem Druck destilliert wird, wobei im Kolonnensumpf ein blausäurehaltiges Abwasser entsteht, und das Kopfprodukt in einer Extraktionskolonne im Gegenstrom neuerlich mit wäßriger Alkalilösung versetzt wird. Die im Sumpf anfallende wäßrige Alkalilösung, die mit organischen Verbindungen verunreinigt ist, geht ins Abwasser, während das am Kolonnenkopf anfallende Produkt einer neuerlichen Destillation unterworfen wird. Auch dieses Verfahren ist aufwendig, es wird zweimal wäßrige Alkalilösung eingebracht, die zusammen mit organischen Verunreinigungen wieder entfernt werden muß, und es entsteht ein weiteres blausäurehaltiges Abwasser, das ebenfalls noch gesondert aufgearbeitet werden muß.

Nach EP-A-0055920 ist ein Verfahren bekannt, nach welchem das rohe Acetonitril zuerst bei einer Temperatur von über 70°C destilliert wird, wobei Blausäure, Acrylnitril, Oxazol, Aceton am Kolonnenkopf anfallen und verbrannt werden und der Seitenstrom dieser Kolonne dann einer Destillation bei einem Druck von weniger als einer Atmosphäre sowie einer Destillation bei einem Druck von über einer Atmosphäre unterworfen wird. Vor der Unterdruckdestillation kann das Reaktionsgemisch nach US-PS 4 328 075 noch in einem "Digester" mit Natronlauge und Formaldehyd behandelt werden, sodaß ein "im wesentlichen" cyanidfreies Reaktionsgemisch mit einem Gehalt von weniger als 25 ppm, vorzugsweise weniger als 10 ppm Cyaniden erhalten wird. Wegen dieses offenbar doch vorhandenen Cyanidgehaltes muß das Kopfprodukt der Druckdestillationskolonne in EP-A-0055920 ein zweites Mal in den Digester geleitet und neuerlich mit Formaldehyd verkocht werden, genauere Angaben über den Cyanidgehalt des Endproduktes fehlen. Weitere Nachteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß die im Rohacetonitril vorhandene Blausäure, ein wertvolles technisches Produkt, etwa zur Herstellung von Acetoncyanhydrin (Methacrylnitril), verbrannt wird, daß neben den beiden Destillationskolonnen, die bei Normaldruck bzw. überatmosphärischem Druck arbeiten, auch noch eine Unterdruckdestillationskolonne verwendet werden muß, was einen erhöhten technischen Aufwand bedingt.

Überraschenderweise konnte demgegenüber ein Verfahren zur Reinigung von

5.

rohem Acetonitril gefunden werden, das keine Unterdruckdestillation verwendet, bei dem die gebundene Blausäure und Acrylnitril in einem einzigen Schritt durch kurze Druckbehandlung mit Alkali vollständig vernichtet werden und bei dem reine Blausäure als wertvolles Nebenprodukt gewonnen wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Reinigung von rohem Acetonitril unter Gewinnung von reiner Blausäure, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) in einer ersten Destillationskolonne bei einem Druck von 1 bis 1,5 bar und einer Kopftemperatur von 28 bis 30°C reine Blausäure durch Destillation entfernt,
- b) das Sumpfprodukt dieser ersten Destillationskolonne zur Vernichtung von Acrylnitril und gebundener Blausäure mit einer Base bis zu einem pH-Wert von 8,5 bis 11 versetzt und in einem Reaktor bei 200 bis 250°C und einer Verweilzeit von 3 bis 20 Minuten umgesetzt,
- c) das blausäure- und acrylnitrilfreie Rohacetonitril in einer zweiten Destillationskolonne bei einem Druck von 1 bis 1,5 bar so destilliert wird, daß als Kopfprodukt leicht siedendes, mit Oxazol angereichertes Destillat, als Sumpfprodukt Wasser und schwer siedende Verunreinigungen abgetrennt werden und aus dem oberen Teil der Kolonne ein Acetonitril-Wasser-Azeotrop entnommen und
- d) dieses Acetonitril-Wasser-Azeotrop in den mittleren Teil einer dritten Destillationskolonne eingebracht und bei einem Druck von 2 bis 15 bar destilliert wird, sodaß vom Boden der Kolonne reines Acetonitril entnommen wird, während vom Kopf der Kolonne ein leicht siedende Anteile enthaltendes, wasserreiches Azeotrop in die zweite Destillationskolonne zurückgeführt wird.

Die erste Destillationskolonne dient zur Abtrennung der freien Blausäure und arbeitet bei Normaldruck oder geringfügig höherem Druck, also bei etwa 1 bis 1,5 bar und einer Kopftemperatur, die dem Kochpunkt der Blausäure beim

- 6 -
. 6 .

Kolonnendruck entspricht. Üblicherweise wird bei einem Druck von 1 bis 1,2 bar und einer Kopftemperatur von 28 bis 30°C gearbeitet. Rohes Acetonitril wird etwa im Mittelteil der Kolonne eingeleitet, reine Blausäure entweicht am Kopf der Kolonne, wird in einem Kondensator kondensiert und zur Stabilisierung mit einer Säure, wie Essigsäure, versetzt. Ein Teil des Kondensates wird zur Erhöhung der Trennwirkung als Rücklauf in den obersten Teil der Destillationskolonne gegeben.

Das blausäurefreie Sumpfprodukt wird zur Zerstörung von gebundener Blausäure und Acrylnitril in einem Druckreaktor zusammen mit einer Base auf 200 bis 250°C erhitzt. Als Basen kommen vor allem Alkali oder Erdalkalihydroxyde, wie NaOH oder Ca(OH)_2 als wässrige Lösungen oder NH_3 in Betracht. Die Basenmenge hängt von der Menge der zu zerstörenden, gebundenen Blausäure ab und soll so gewählt werden, daß eine mit der 9fachen Menge Wasser verdünnte Probe des Reaktionsgemisches einen pH-Wert von 8,5 bis 11 aufweist, vorzugsweise von 9 bis 10. Bei üblichem Rohacetonitril mit einem Gehalt an gebundener Blausäure von etwa 0,5 bis 1,5 Gew.% beträgt die Basenmenge etwa 0,2 bis 0,8 Gew.% des Rohacetonitrils. Die Verweilzeit im Reaktor hängt etwas von der Menge der zu vernichtenden, gebundenen Blausäure, hauptsächlich aber von der Temperatur ab. Sie beträgt 3 bis 20 Minuten bei der bevorzugten Temperatur von 230°C etwa 10 Minuten und ist bei 250°C noch kürzer. Das von gebundener Blausäure und Acrylnitril befreite Acetonitril wird in eine zweite Destillationskolonne, die ebenfalls bei Normaldruck oder geringfügig höherem Druck, also bei 1 bis 1,5 bar arbeitet, etwas unter der Mitte der Kolonne eingebracht. Im Sumpf der Kolonne sammeln sich alle Verunreinigungen, die höher als das Acetonitril-Wasser-Azeotrop siedend, also Propionitril, Allylalkohol, Crotonitril und andere Verunreinigungen sowie das überazeotrope Wasser und werden zur Verbrennung abgetrennt, während am Kolonnenkopf mit Oxazol angereicherte, leicht siedende Anteile abgetrennt werden. Etwas über der Mitte der Kolonne wird ein Acetonitril-Wasser-Azeotrop als Seitenstrom entnommen, das von höher siedenden Verunreinigungen befreit, jedoch noch mit niedrig siedenden Komponenten verunreinigt ist.

Dieses Gemisch wird einer dritten Destillationskolonne, die bei erhöhtem Druck, und zwar bei Drucken von 2 bis 15 bar arbeitet, zugeführt. Am Kopf

5.

. 7.

der Kolonne entsteht ein die restlichen niedrig siedenden Verunreinigungen enthaltendes, wasserreiches Azeotrop, das in die zweite Kolonne zurückgeführt wird, während im unteren Teil der Kolonne wasserfreies Acetonitril in Dampfform entnommen und in einem Kondensator kondensiert wird. Die Beheizung aller drei Kolonnen kann auf übliche Weise erfolgen, etwa durch Beheizung des zirkulierenden Sumpfproduktes.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die anhand der schematischen Darstellung in Figur 1, die eine der möglichen Ausführungsformen der Erfindung darstellt, erläutert werden soll.

Rohes Acetonitril gelangt durch die Zuleitung 1 in die bei Normaldruck oder geringfügig höherem Druck arbeitende erste Destillationskolonne 2. Diese ist am Kopf über die Dämpfeleitung 3 mit dem Kondensator 4 verbunden, der eine Leitung 5 für die Zugabe eines Stabilisators aufweist. Vom Kondensator 4 führen die Leitung 7 zur Entnahme von Kopfprodukt und Leitung 6 zum Aufgeben vom Rücklauf zum Kopf der Kolonne 2. Der Sumpf der Kolonne 2 ist über die Leitungen 8 und 38 mit dem Aufkocher 9 verbunden, der zum Beheizen der Kolonne dient. Das Sumpfprodukt gelangt über die Leitung 10, die Pumpe 11 und die Leitung 12 in den Druckreaktor 14, der eine Basenzuleitung 13 aufweist und über Leitung 15 mit der zweiten Destillationskolonne 16 verbunden ist. Vom Kopf der Kolonne 16 führt eine Dämpfeleitung 17 zum Kondensator 18, aus dem über Leitung 19 Rücklauf auf die Kolonne 16 gegeben und Kopfprodukt über Leitung 20 entnommen wird. Der Sumpf der Kolonne 16 ist über die Leitung 23 mit dem Wärmetauscher 25 verbunden, der als Aufkocher zum Beheizen der Kolonne dient. Über Leitung 24 wird Sumpfprodukt entnommen. Aus dem oberen Teil der Destillationskolonne 16 führt eine Leitung 21 zur Pumpe 27, die über Leitung 28 mit der unter einem Druck von 2 bis 15 bar arbeitenden dritten Destillationskolonne 29 verbunden ist. Vom Kopf der Kolonne 29 führt eine Dämpfeleitung 30 zum Wärmetauscher 25, der als Kondensator dient und über die Leitung 39 mit der Pumpe 31 verbunden ist, von wo über Leitung 32 Rücklauf auf die Kolonne 29 gegeben wird und über Leitung 22 Kopfprodukt der Kolonne 29 in den unteren Teil der Kolonne 16 geführt wird. Der Sumpf der dritten Destillationskolonne 29 ist über die

3334321

-8-

Tel 089. 9100 0000 - 089. 9100 0000
8000 Maschinen & Co

Leitungen 33 und 40 mit dem Aufkocher 34 verbunden, der die Kolonne beheizt. Die Entnahme von reinem Acetonitril aus dem Dämpferraum über dem Sumpf der Kolonne 29 erfolgt über die Leitung 35, den Kondensator 36 und Leitung 37.

00

Beispiel:

Einer Anlage zur Herstellung von Acrylnitril wurden 600 kg/h rohes Acetonitril der Zusammensetzung A entnommen und in einer oben und in Figur 1 beschriebenen Anlage gereinigt. Als erste Destillationskolonne wurde eine Kolonne verwendet, die bei einem Druck von 1,1 bar und einer Kopftemperatur von 28°C arbeitete. Die kondensierte Blausäure wurde zur Stabilisierung mit 3 kg/h Essigsäure versetzt, 42 kg/h reine Blausäure wurden gewonnen. Aus dem Sumpf der ersten Destillationskolonne wurden 561 kg/h Sumpfprodukt der Zusammensetzung B zugleich mit 8 kg/h 50%iger wäßriger Natronlauge in den dampfbeheizten Rohrreaktor gebracht, der so ausgelegt war, daß das Reaktionsgemisch 10 Minuten auf 230°C erhitzt wurde. Das den Reaktor verlassende Produkt hatte die Zusammensetzung C und wurde in die zweite Destillationskolonne entspannt, die bei einem Druck von 1,1 bar und einer Kopftemperatur von ca. 70°C arbeitete. Am Kolonnenkopf wurden 20 kg/h eines Gemisches der Zusammensetzung D als oxazolreiche, leicht siedende Anteile und vom Kolonnensumpf 208 kg/h eines Gemisches der Zusammensetzung E, bestehend aus Wasser und schwer siedenden Anteilen entnommen. Als Seitenstrom wurden 869 kg/h der Zusammensetzung F in die dritte Destillationskolonne, die bei einem Druck von 7 bar und einer Sumpftemperatur von 155°C arbeitete, eingebracht.

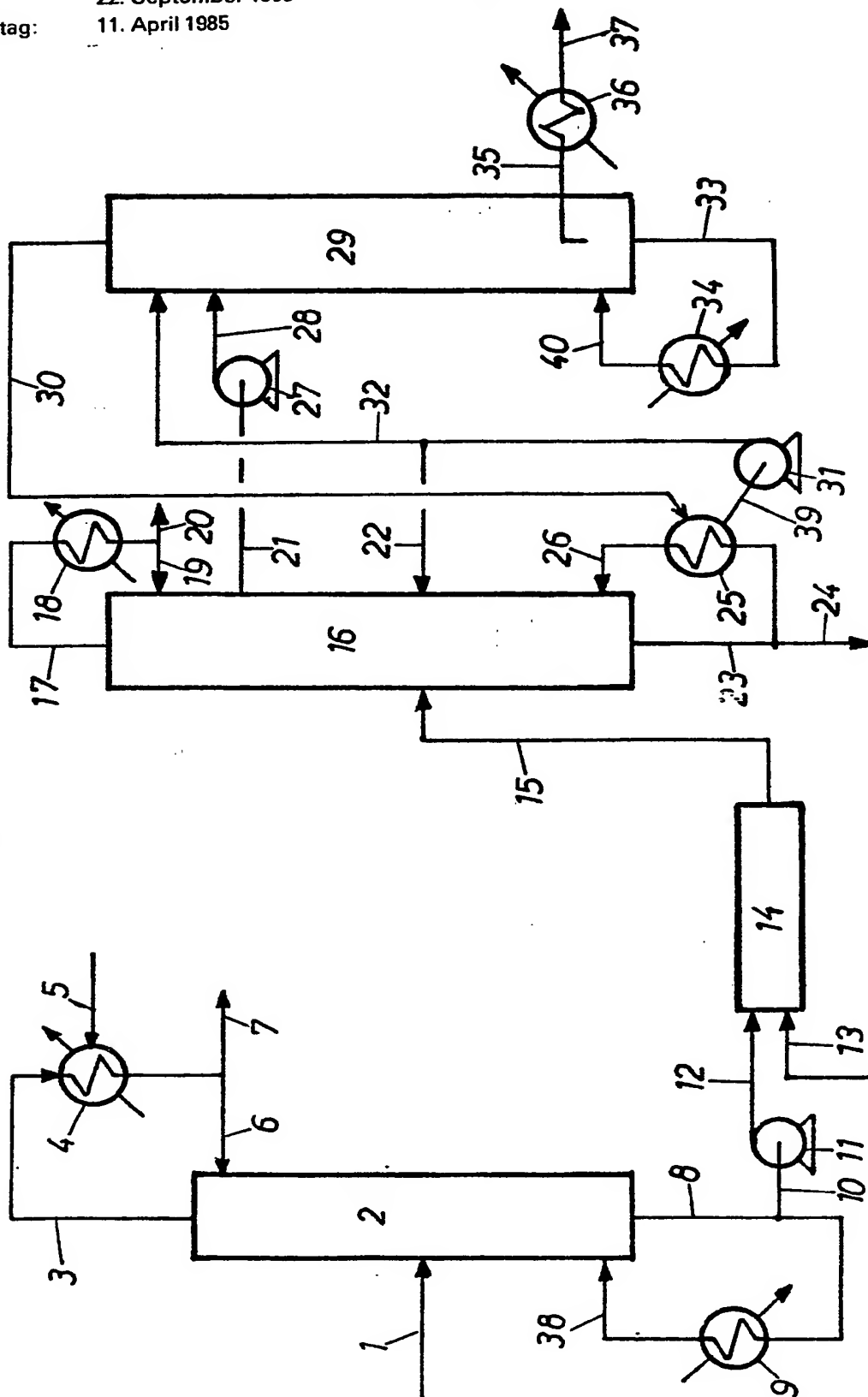
Die Dämpfe vom Kopf dieser Kolonne wurden im Wärmetauscher kondensiert und 528 kg/h eines Gemisches der Zusammensetzung G wurden in den unteren Teil der zweiten Destillationskolonne rückgeführt. Aus dem Dämpferaum des Sumpfes wurden 341 kg/h reines Acetonitril gewonnen. Der Gehalt an freier Blausäure, gebundener Blausäure und Acrylnitril war unter der analytischen Nachweisgrenze. Die analytische Nachweisgrenze für freie Blausäure war 1 ppm, für gebundene Blausäure 1 ppm und für Acrylnitril 10 ppm.

LEONARD A. COHEN
 Chairman, President
 Tel. 689-0666 ext. 225
 8000 München St.

	Zusammensetzung in kg/h							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Acetonitril	350	350	350	6	3	720	379	341
Wasser	135	135	139	2	137	147	147	-
freie Blausäure	42	-	-	-	-	-	-	-
gebundene Blausäure	4	4	-	-	-	-	-	-
Acrylnitril	3	3	-	-	-	-	-	-
Oxazol	6	6	6	6	-	1	1	-
andere	60	63	74	6	68	1	1	-
Summe	600	561	569	20	208	869	528	341

Nummer: 33 34 321
 Int. Cl.³: C 07 C 121/18
 Anmeldetag: 22. September 1983
 Offenlegungstag: 11. April 1985

Fig 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)